

На правах рукописи



**Романова Ирина Владимировна**

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТЕТРАФТОРИДОВ  
ЛИТИЯ-РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ  $\text{LiLnF}_4$  ( $\text{Ln}=\text{Tb}, \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Tm}$ )**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Казань – 2014

Работа выполнена в научно-исследовательской лаборатории магнитной радиоспектроскопии и квантовой электроники им. С.А. Альтшулера  
ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

**Научный руководитель:**

**Тагиров Мурат Салихович**, доктор физико-математических наук, профессор, зав. кафедрой квантовой электроники и радиоспектроскопии Института физики КФУ

**Научный консультант:**

**Малкин Борис Залманович**, доктор физико-математических наук, профессор кафедры теоретической физики Института физики КФУ

**Официальные оппоненты:**

**Смирнов Александр Иванович**, доктор физико-математических наук, профессор, Институт физических проблем им. П.Л. Капицы Российской академии наук, г. Москва, ведущий научный сотрудник

**Усачев Александр Евгеньевич**, доктор физико-математических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский государственный энергетический университет», г. Казань, кафедра электрических станций, профессор

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Казанского научного центра Российской академии наук, г. Казань

Защита состоится 16 октября 2014 г. в 14 час. 40 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.081.15 при ФГАОУВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 16а, ауд. 110.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке имени Н.И. Лобачевского Казанского (Приволжского) федерального университета (г.Казань, ул. Кремлевская, д. 35). Электронная версия размещена на официальных сайтах ВАК при Министерстве образования и науки РФ ([vak2.ed.gov.ru](http://vak2.ed.gov.ru)) и Казанского (Приволжского) федерального университета [kpfu.ru](http://kpfu.ru).

Автореферат разослан 28 августа 2014 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета:

д.ф.-м.н., профессор



Еремин М.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

Благодаря разнообразию магнитных свойств двойные фториды редких земель являются объектом интенсивных исследований в течение последних четырех десятилетий [1-4]. Тем не менее, изучение магнитных свойств монокристаллов двойных фторидов  $\text{LiLnF}_4$  (Ln – редкоземельный (РЗ) ион) остается актуальным для дальнейшего развития теории магнитоупругих эффектов в магнитоконцентрированных веществах, содержащих РЗ ионы. Кристаллы ряда тетрафторидов  $\text{LiLnF}_4$  имеют тетрагональную структуру шеелита  $\text{CaWO}_4$ , пространственная группа симметрии –  $C_{4h}^6$  ( $I4_1/a$ ), элементарная ячейка содержит два магнитоэквивалентных иона  $\text{Ln}^{3+}$  в узлах с точечной группой симметрии  $S_4$  [5]. Кристаллы  $\text{LiYF}_4$ , имеющие такую же структуру, как и  $\text{LiLnF}_4$ , активированные ионами  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ , являются хорошими лазерными материалами [6] и используются для преобразования частоты излучения в инфракрасной и видимой областях спектра [7]. Следует отметить, что кристаллы  $\text{LiY}_x\text{Dy}_{1-x}\text{F}_4$  являются перспективными материалами для создания импульсных «голубых» и «желтых» лазеров, излучающих на длинах волн 490 и 570 нм, соответственно [8]. Также большой интерес для современных технологий представляют магнитные свойства концентрированных парамагнетиков  $\text{LiLnF}_4$ . Как было показано в работе [3], кристаллы  $\text{LiHoF}_4$  и  $\text{LiDyF}_4$  можно использовать в качестве миниатюрных устройств для эффективного фарадеевского вращения плоскости поляризации излучения в видимом, ультрафиолетовом и вакуумном ультрафиолетовом диапазонах спектра (с длинами волн менее 200 нм). Кристаллы с различными РЗ ионами обладают качественно различными магнитными структурами при низких температурах. Кристаллы  $\text{LiTbF}_4$  и  $\text{LiHoF}_4$  являются дипольными изинговскими ферромагнетиками,  $\text{LiDyF}_4$  – антиферромагнетик,  $\text{LiTmF}_4$  – ван-флековский парамагнетик [1]. Разбавленные кристаллы  $\text{LiHo}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_4$  интенсивно изучаются как модель дипольного

спинового стекла [9]. Ранее было обнаружено, что внешние магнитные поля существенно влияют на структуру и упругие свойства кристаллической решетки РЗ двойных фторидов [10-13]. Взаимодействие РЗ ионов с деформациями решетки может вносить существенный вклад в нелинейную магнитную восприимчивость кристалла. Детальные исследования нелинейных по магнитному полю эффектов в кристаллах РЗ двойных фторидов ранее не проводились. Таким образом, изучение зависимости намагниченности РЗ двойных фторидов от магнитного поля и температуры представляет собой **актуальную** задачу, решение которой позволит получить важную информацию об электрон - деформационном и электрон – фононном взаимодействиях.

**Целью** настоящей работы является комплексное исследование магнитных свойств монокристаллов двойных фторидов редких земель методами магнитометрии и ядерного магнитного резонанса и определение параметров моделей, используемых для теоретического описания полученных экспериментальных данных с учетом электрон-деформационного и электрон-фононного взаимодействий.

#### **Научная новизна работы:**

1. **Измерены** полевые и температурные зависимости намагниченности при различных ориентациях магнитного поля относительно кристаллографических осей решетки монокристаллов  $\text{LiDyF}_4$ ,  $\text{LiHoF}_4$ ,  $\text{LiTbF}_4$ .
2. **Обнаружена** сильная анизотропия намагниченности в базисной плоскости монокристаллов  $\text{LiDyF}_4$ , обусловленная магнитоупругим взаимодействием.
3. Из анализа полученных данных и выполненных расчетов намагниченности с учетом электрон-деформационного и электрон-фононного взаимодействий **определены** параметры кристаллического поля в монокристаллах  $\text{LiDyF}_4$ ,  $\text{LiHoF}_4$ ,  $\text{LiTbF}_4$  и параметры электрон-деформационного взаимодействия.

4. **Предложено** самосогласованное описание ранее опубликованных в литературе экспериментальных данных: полевых, температурных и угловых зависимостей намагниченности монокристалла  $\text{LiTmF}_4$ , полевых и угловых зависимостей расщепления спектральной линии, отвечающей дублет-синглетному переходу в оптическом спектре монокристалла  $\text{LiTmF}_4$ , полевых зависимостей магнитострикции в различных направлениях приложенного магнитного поля в монокристаллах  $\text{LiDyF}_4$ ,  $\text{LiHoF}_4$  и  $\text{LiTmF}_4$ .

5. Из анализа полученных угловых зависимостей ЯМР  $^{19}\text{F}$  в монокристалле  $\text{LiTbF}_4$  **определены** значения констант суперсверхтонкого взаимодействия.

6. **Доказано**, что для описания магнитных и магнитоупругих свойств монокристаллов  $\text{LiLnF}_4$  необходимо учитывать взаимодействие между РЗ ионами через поле фононов.

### **Практическая ценность работы**

Результаты выполненных исследований могут быть применены при изучении магнитных свойств соединений редких земель в парамагнитных и магнитоупорядоченных фазах и при изучении квантовых фазовых переходов.

### **Автор защищает:**

- 1) Результаты экспериментальных исследований температурных и полевых зависимостей намагниченности в магнитных полях, ориентированных в различных направлениях относительно кристаллографических осей решетки монокристалла  $\text{LiTbF}_4$ .
- 2) Результаты экспериментальных исследований температурных, полевых и ориентационных зависимостей намагниченности в магнитных полях, ориентированных в различных направлениях относительно кристаллографических осей решетки монокристалла  $\text{LiHoF}_4$ .
- 3) Результаты экспериментальных исследований температурных, полевых и ориентационных зависимостей намагниченности в магнитных полях,

ориентированных в различных направлениях относительно кристаллографических осей решетки монокристалла  $\text{LiDyF}_4$ .

4) Результаты теоретического анализа экспериментальных данных: величины параметров кристаллического поля в монокристаллах  $\text{LiDyF}_4$ ,  $\text{LiHoF}_4$ ,  $\text{LiTmF}_4$ .

5) Результаты теоретического анализа экспериментальных данных: совокупности параметров электрон-деформационного взаимодействия в монокристаллах  $\text{LiDyF}_4$ ,  $\text{LiHoF}_4$ ,  $\text{LiTmF}_4$ ,  $\text{LiTbF}_4$ , значения констант суперсверхтонкого взаимодействия.

### **Апробация работы**

Основные результаты работы лично докладывались на различных международных, всероссийских, региональных конференциях, а также на итоговых конференциях Казанского (Приволжского) федерального университета; XXXVI Совещании по физике низких температур, Санкт-Петербург, 2-6 июля 2012; XV Feofilov symposium on spectroscopy of crystals, Kazan, 16-20 September 2013; International conference Resonances in condensed matter Alt100, Kazan, 21-25 June 2011; X International Youth Scientific School «Actual problems of magnetic resonance and its application», Kazan, 31 October-3 November 2006; XV International Youth Scientific School «Actual problems of magnetic resonance and its application», Kazan, 22-26 October 2012; XVI International Youth Scientific School «Actual problems of magnetic resonance and its application», Kazan, 21-25 October 2013.

### **Публикации**

Основное содержание работы отражено в 6 статьях, в том числе в 5 статьях [А-1–А-5] в реферируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК, и 18 трудах научных конференций [К-1–К-18].

### **Личный вклад автора**

Представленные в данной диссертации экспериментальные данные были получены в НИЛ МРС и КЭ им. С.А. Альтшулера Института физики Казанского (Приволжского) федерального университета и в Каназавском университете (Япония) в лаборатории сверхнизких температур профессора Х. Сузуки. Непосредственно автором были проведены измерения намагниченности монокристаллов  $\text{LiHoF}_4$ ,  $\text{LiTbF}_4$  на СКВИД-магнетометре (Япония), угловых зависимостей намагниченности монокристаллов  $\text{LiDyF}_4$ ,  $\text{LiHoF}_4$  индуктивным методом, угловых зависимостей ЯМР  $^{19}\text{F}$  в монокристалле  $\text{LiTbF}_4$ . Все расчеты, представленные в диссертации, выполнены автором при научном консультировании Б.З. Малкина.

### **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, 6 глав и заключения, изложена на 121 страницах машинописного текста, содержит 37 рисунков и 22 таблицы. Список используемой литературы содержит 96 наименований.

В **первой главе** приведен обзор работ по исследованию спектральных, магнитных и магнитоупругих свойств монокристаллов двойных фторидов редких земель в парамагнитной и магнитоупорядоченной фазах и теоретических моделей, использованных при интерпретации экспериментальных данных.

Во **второй главе** описаны методика подготовки образцов к проведению измерений и основная использованная аппаратура (СКВИД-магнетометр, индуктивный метод и ЯМР спектрометр).

Кристаллы  $\text{LiTbF}_4$ ,  $\text{LiHoF}_4$ ,  $\text{LiTmF}_4$ ,  $\text{LiDyF}_4$  были выращены методом Бриджмена-Стокбаргера в НИЛ МРС и КЭ Р.Ю. Абдулсабировым и С.Л. Кораблевой. После ориентирования монокристаллов с помощью рентгеновского дифрактометра (погрешность ориентирования составляет  $\pm 3^\circ$ )

им была придана форма шариков диаметром около 2 мм. Во избежание поворота образцов в сильных магнитных полях вследствие сильной магнитной анизотропии образцы фиксировались эпоксидной смолой Stycast 1266A. Для проведения измерений индуктивным методом были приготовлены образцы в виде шариков диаметра 3,5 мм, для измерения спектров ЯМР был приготовлен один шарик  $\text{LiTbF}_4$  диаметром 6 мм. Измерения намагниченности проводились на квантовом СКВИД-магнетометре фирмы Quantum Design в университете г. Каназавы (Япония). Угловые зависимости ЯМР спектров  $^{19}\text{F}$  были измерены с помощью ЯМР спектрометра автодинного типа с частотной протяжкой и частотной модуляцией. Внешнее магнитное поле 0.5 Т прикладывалось в базисной плоскости монокристалла  $\text{LiTbF}_4$ . Угловые зависимости намагниченности  $\text{LiDyF}_4$  и  $\text{LiHoF}_4$  в плоскости  $ab$  кристаллической решетки в магнитном поле до 2 Т, приложенном перпендикулярно оси  $c$  были измерены индуктивным методом при температуре 4.2 К. Индуктивность катушки с образцом, помещенной в сверхпроводящий магнит при температуре 4.2 К, измерялась с помощью LCR-метра E7-14 с использованием моста индуктивности лабораторного изготовления, сбалансированного в нулевом магнитном поле на частоте 1 кГц. Начальный фон от пустой катушки без образца был измерен независимо и был вычтен из результирующего сигнала. Образец был приклеен в капсуле, которая могла вращаться внутри сверхпроводящего магнита с точностью  $\pm 5^\circ$ . Кривые намагниченности  $M(B)$  были получены из экспериментальных данных путем интегрирования полевых зависимостей производных  $dM/dB$  (в относительных единицах) при разных ориентациях образца.

В третьей главе приведены результаты расчетов температурных и полевых зависимостей намагниченности, вынужденной магнитострикции и энергетического спектра монокристаллов  $\text{LiTmF}_4$ .

Магнитные и магнитоупругие свойства кристаллов, содержащих РЗ ионы, определяются энергетическим спектром и структурой волновых функций



основной электронной  $4f^n$  конфигурации. Гамильтониан магнитной подсистемы, состоящей из РЗ ионов, взаимодействующих с кристаллической решеткой со свободной поверхностью, запишем в виде

$$H = \sum_{Ls} H_{L,s} + H_{lat} + \sum_{Ls} \sum_{qj} \sum_{pk} \frac{1}{\sqrt{N}} B_p^k(s, qj) \exp(iq\mathbf{R}_{Ls}) O_p^k(Ls) Q(qj). \quad (1)$$

Здесь  $H_{L,s}$  – гамильтониан РЗ иона с радиусом вектором  $\mathbf{R}_{Ls}$  из подрешетки  $s$  ( $s=1,2$ ) в ячейке  $L$  в статическом кристаллическом поле,  $H_{lat}$  – энергия кристаллической решетки в гармоническом приближении с нормальными координатами  $Q(qj)$  ( $q$  – волновой вектор фонона с частотой  $\omega_{qj}$ ,  $j$  – номер ветви колебательного спектра), последнее слагаемое в (1) представляет энергию электрон-фононного взаимодействия в линейном приближении по смещениям ионов из положений равновесия,  $N$  – число ячеек,  $O_p^k(Ls)$  – линейные комбинации сферических тензорных операторов [14], действующих в пространстве электронных состояний РЗ иона в узле  $Ls$ ,  $B_p^k(s, qj)$  – параметры взаимодействия, определяемые производными от соответствующих параметров кристаллического поля по смещениям ионов [1].

Свободную энергию упруго деформированного кристалла во внешнем магнитном поле  $\mathbf{B}$  (на элементарную ячейку с объемом  $v$ ) запишем в виде:

$$F = \frac{v}{2} [e\mathbf{C}'\mathbf{e} + 2 \sum_r \mathbf{e}\mathbf{b}(r)\mathbf{w}(r) + \sum_r \mathbf{w}(r)\mathbf{a}(r, r')\mathbf{w}(r')] + \frac{n}{2} \sum_{pkp'k'} \langle O_p^k \rangle \lambda_{pp'}^{kk'} \langle O_{p'}^{k'} \rangle + \Delta F, \\ \Delta F = - \sum_s k_B T \ln \text{Tr} \exp(-H_{eff,s} / k_B T), \quad (2)$$

где  $\mathbf{C}'$  – тензор "затравочных" упругих постоянных,  $\mathbf{e}$  – тензор деформаций,  $\mathbf{w}(r)$  – вектор смещения подрешетки  $r$ ,  $\mathbf{b}(r)$  – тензор постоянных связи макро- и микродеформаций,  $a_{\alpha\beta}(r, r')$  – элементы динамической матрицы решетки в центре зоны Бриллюэна,  $\lambda_{pp'}^{kk'}$  – матрица постоянных связи через поле фононов,  $n$  – число эквивалентных магнитных подрешеток ( $n=2$  для кристаллов  $\text{LiLnF}_4$ ),  $H_{eff,s}$  – эффективный одноионный гамильтониан, определен ниже:

$$H_{eff} = H_0 + H_{cf} + H_Z + H^{(P)}, \quad (3)$$

$$H^{(P)} = \sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} e_{\alpha\beta} + \sum_{\alpha,r} V_{\alpha}(r) w_{\alpha}(r) - \sum_{pkp'k'} \lambda_{pp'}^{kk'} \langle O_p^k \rangle O_{p'}^{k'}. \quad (4)$$

Первое слагаемое в (3) – гамильтониан  $H_0$  свободного иона, второе слагаемое – энергия иона в кристаллическом поле, третье слагаемое – электронная зеемановская энергия  $H_Z = \mu_B \mathbf{B}(\mathbf{L} + 2\mathbf{S})$ ; здесь  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{S}$  – орбитальный и спиновый моменты иона, соответственно. Первое и второе слагаемые в (4) определяют линейное взаимодействие РЗ иона с однородными макро- и микродеформациями, соответственно. Электронные операторы  $V_{\alpha\beta}$  и  $V_{\alpha}(r)$  представим линейными комбинациями сферических тензорных операторов:

$$V_{\alpha\beta} = \sum_{pk} B_{p,\alpha\beta}^k O_p^k, \quad V_{\alpha}(r) = \sum_{pk} D_{p,\alpha}^k(r) O_p^k. \quad (5)$$

При учете трансляционной симметрии решетки получаем следующее выражение для элементов матрицы  $\lambda$  в последнем слагаемом в (5):

$$\lambda_{pp'}^{kk'} = \frac{1}{n} \sum_{ss'} \left[ \sum_{j_o} \frac{B_p^k(s, 0j_o) B_{p'}^{k'}(s', 0j_o)}{\omega_{0j_o}^2} - \frac{\delta_{ss'}}{N} \sum_{qj} \frac{B_p^k(s, qj) B_{p'}^{k'}(s', -qj)}{\omega_{qj}^2} \right]. \quad (6)$$

В первом слагаемом в (6) суммирование распространяется только на оптические ветви колебательного спектра.

Индукированное магнитным полем относительное изменение размеров кристалла в направлении, заданном единичным вектором с направляющими косинусами  $n_{\alpha}$ , равно  $\Delta l / l = \sum_{\alpha\beta} n_{\alpha} n_{\beta} e_{\alpha\beta}$ , где компоненты тензора деформаций

определяются из условия минимума свободной энергии (2):

$$\mathbf{e}(\mathbf{B}) = -\frac{n}{v} [\mathbf{S} \mathbf{B}_{eff} : \langle O \rangle_0|_{\mathbf{B}} - \mathbf{S} \mathbf{B}_{eff} : \langle O \rangle_0|_{\mathbf{B}=0}], \quad (7)$$

здесь  $B_{eff\,p,\alpha\beta}^k = \sum_{p'k'} [(1 + \lambda : q)^{-1}]_{pp'}^{kk'} B_{p',\alpha\beta}^{(d)k'}$ ,  $\mathbf{S} = \mathbf{C}^{-1}$  – тензор упругих податливостей.

Далее, приведенные выше выражения для упругих постоянных, индуцированных магнитным полем деформаций решетки и эффективного гамильтониана парамагнитного иона используются для расчета соответствующих характеристик кристалла  $\text{LiTmF}_4$ . Результаты расчета температурных зависимостей упругих постоянных  $C_{11}$ - $C_{12}$ ,  $C_{16}$  и  $C_{66}$ ,

определяющих изменение энергии решетки при деформациях  $B_g$  симметрии, сравниваются с данными измерений [15, 16] на рисунке 1. Пренебрежение мультипольными взаимодействиями приводит к сильному противоречию между результатами вычислений, в которых используются параметры электрон-деформационного взаимодействия, определенные из пьезоспектроскопических измерений [17], и экспериментальными данными (см. рисунок 2).

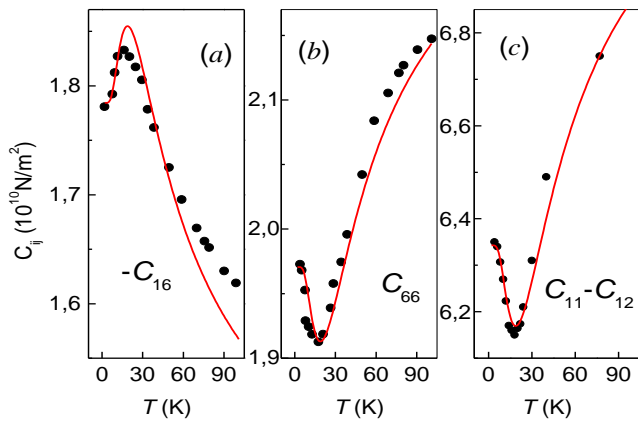


Рисунок 1. Измеренные (символы) [15, 16] и вычисленные (кривые) температурные зависимости упругих постоянных  $C_{16}$  (a),  $C_{66}$  (b) и  $C_{11}-C_{12}$  (c) монокристалла  $\text{LiTmF}_4$  [A-5].

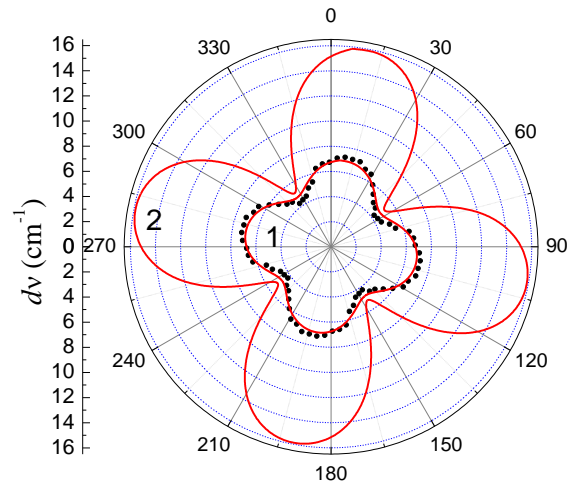


Рисунок 2. Измеренная (символы) [18, 19] и вычисленная (кривая 1) ориентационная зависимость расщепления дублета  $\Gamma_{34}(1)$  с энергией  $31 \text{ cm}^{-1}$  во внешнем магнитном поле  $B=4.05 \text{ T}$  в базисной плоскости монокристалла  $\text{LiTmF}_4$ ,  $T=4.2 \text{ K}$ . Кривая 2 получена без учета мультипольного взаимодействия [A-5].

В четвертой главе приведены результаты измерений и расчетов температурных и полевых зависимостей намагниченности, магнитострикции, восприимчивости и результаты ЯМР исследований в монокристалле  $\text{LiTbF}_4$ .

Поскольку при низких температурах практически заселен лишь основной квазидублет некрамерсовских ионов  $\text{Tb}^{3+}$ , подуровни которого смешиваются лишь составляющей внешнего магнитного поля  $\mathbf{B}$ , параллельной оси симметрии решетки  $[001]$ , магнитные свойства кристалла  $\text{LiTbF}_4$  можно

рассматривать в рамках модели изинговского трехмерного магнетика в поперечном поле, роль которого играет начальное расщепление квазидублета  $\delta$ . Эффективный гамильтониан магнитной подсистемы, содержащей ионы тербия, можно записать, используя операторы компонент эффективного спинового момента  $S_\alpha^i$  ионов  $\text{Tb}^{3+}$  ( $S = 1/2$ , ионы нумеруем индексами  $i, j$ ) в виде

$$H_{\text{eff}} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} [(g_{\parallel} \mu_B)^2 K_{ij} + J_{ij}] S_z^i S_z^j - \sum_i (\delta S_x^i + g_{\parallel} \mu_B B_z S_z^i), \quad (8)$$

где первая сумма соответствует парным магнитным диполь-дипольным ( $K_{ij} = (3z_{ij}^2 - r_{ij}^2)/r_{ij}^5$ ,  $\mathbf{r}_{ij}$  – вектор, соединяющий два иона  $\text{Tb}^{3+}$ ) и обменным взаимодействиям. Собственный магнитный момент ионов  $\text{Tb}^{3+}$  имеет лишь одну отличную от нуля проекцию на оси кристаллографической системы координат, параллельную оси симметрии решетки. Вследствие большой величины эффективного  $g$ -фактора  $g_{\parallel} = 17.85$  [20] магнитное диполь-дипольное взаимодействие играет основную роль в магнитном упорядочении. Дальнодействующий характер этого взаимодействия является основанием для использования приближения самосогласованного поля при расчете низкотемпературных магнитных характеристик кристалла  $\text{LiTbF}_4$ .

На рисунке 3 измеренная при температуре 2 К намагниченность является линейной функцией внешнего магнитного поля (прямая 1), соответствующий ей подгоночный фактор размагничивания равен  $N = 3.91 \pm 0.2$  (для сферического образца  $N = 4.19$ ). На рисунке 4 экспериментальные данные (6) представляют результаты измерений температурной зависимости намагниченности в очень слабом поле (0.0009 Т). При уменьшении температуры увеличение намагниченности хорошо описывается с постоянной молекулярного поля  $\lambda_{\text{exp}} = 4.525$  и фактором размагничивания  $N = 4.11$ , соответствующим горизонтальному участку кривой  $M_z(T)$ .

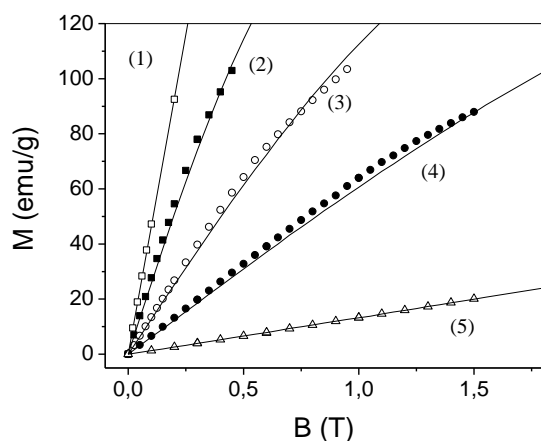


Рисунок 3. Намагниченность монокристалла  $\text{LiTbF}_4$  как функция напряженности внешнего магнитного поля ( $\mathbf{M} \parallel \mathbf{B} \parallel c$ ) при температурах 2 К (1), 5 К (2), 10 К (3), 20 К (4), 77 К (5). Экспериментальные данные представлены символами, результаты расчетов - сплошными линиями [A-1].

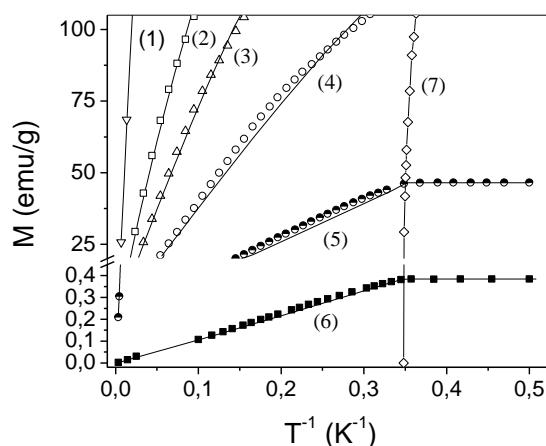


Рисунок 4. Температурная зависимость намагниченности монокристалла  $\text{LiTbF}_4$  в магнитном поле  $\mathbf{B} \parallel c$ ;  $B = 5$  Т (1); 1 Т (2); 0.6 Т (3); 0.3 Т (4), 0.1 Т (5), 0.0009 Т (6). Экспериментальные данные представлены символами, сплошные линии – результаты расчета [A-1]. Спонтанная намагниченность представлена данными (7) из работы [22].

Для определения набора из 7 параметров кристаллического поля в кристаллографической системе координат для РЗ иона с точечной симметрией  $S_4$  требуется информация о влиянии на свойства иона направленных внешних возмущений, в частности, внешнего магнитного поля [21]. Немонотонный характер температурной зависимости поперечной намагниченности ионов  $\text{Tb}^{3+}$  обусловлен аномально большой величиной индуцированного полем магнитного момента на нижнем подуровне ближайшего к основному состоянию некрамерсовского дублета  $\Gamma_{34}$  с энергией  $108 \text{ cm}^{-1}$ , расщепление этого дублета в сравнении со сдвигами подуровней основного квазидублета в зависимости от магнитного поля представлено на рисунке 5.

Результаты вычислений намагниченности с использованием имеющихся в литературе наборов параметров кристаллического поля существенно отличаются от экспериментальных данных. Сравнительно небольшая корректировка параметров кристаллического поля, приведенных в [21], на

основе результатов расчетов в рамках модели обменных зарядов дает возможность удовлетворительно описать как энергии штарковских подуровней терма  $^7F_6$  (в частности, вычисленная величина расщепления основного квазидублета  $\delta = 1.09 \text{ cm}^{-1}$ , g-фактора  $g_{\parallel} = 17.90$ , энергия ближайшего дублета  $\Delta = 106.6 \text{ cm}^{-1}$ ), так и температурные и полевые зависимости намагниченности. Результаты соответствующих вычислений представлены сплошными линиями на рисунке 5. Параметры суперсверхтонкого взаимодействия между ионами  $\text{Tb}^{3+}$  и ядрами  $^{19}\text{F}$  были получены из сравнения рассчитанных ЯМР спектров с экспериментальными данными (рисунок 6).

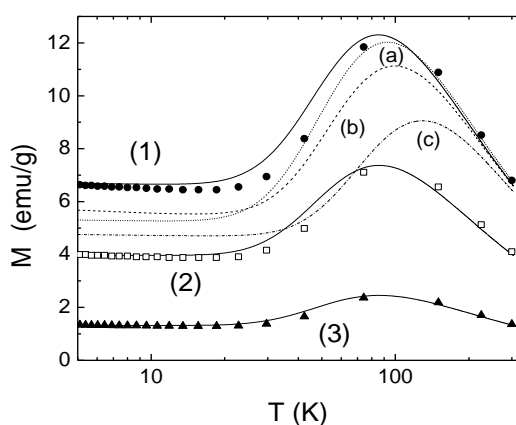


Рисунок 5. Температурная зависимость намагниченности монокристалла  $\text{LiTbF}_4$  в магнитном поле  $B \perp c$ ;  $B = 5 \text{ T}$  (1);  $3 \text{ T}$  (2);  $1 \text{ T}$  (3) [A-1]. Данные измерений - символы, расчет намагниченности выполнен с использованием параметров КП, полученных в данной работе (сплошные линии), а также, при  $B = 5 \text{ T}$ , с параметрами, приведенными в работах [23] – (a), [24] – (b), [25] – (c).

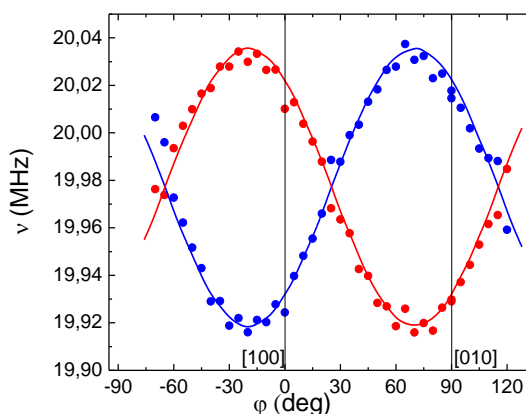


Рисунок 6. Угловая зависимость резонансных частот в спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  в  $\text{LiTbF}_4$  в магнитном поле  $0.5 \text{ T}$  ( $B \perp c$ ),  $T = 295 \text{ K}$ . Кружочки соответствуют экспериментальным данным, сплошные кривые представляют результаты расчетов, в которых использовались параметры суперсверхтонкого взаимодействия, найденные в данной работе [A-2].

Величины вкладов в параметры суперсверхтонкого взаимодействия, соответствующие магнитному диполь-дипольному взаимодействию между ядрами фтора и ионами тербия и перенесенной спиновой плотности, сопоставимы по абсолютной величине, но имеют разные знаки (такой же вывод

был сделан в работах, в которых изучалась суперсверхтонкая структура спектров ЭПР в разбавленных парамагнетиках  $\text{LiYF}_4:\text{Nd}^{3+}$  [26],  $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+}$  [27]).

В пятой главе приведены результаты измерений и расчетов температурных и полевых зависимостей намагниченности, магнитострикции и кривой равновесия фаз монокристалла  $\text{LiHoF}_4$ . Кристалл  $\text{LiHoF}_4$  рассматривается во многих работах как модельный изинговский дипольный ферромагнетик с осью легкого намагничивания, совпадающей по направлению с кристаллографической осью  $c$ . Результаты расчетов намагниченности монокристалла  $\text{LiHoF}_4$  в зависимости от магнитного поля, направленного вдоль оси  $a$  решетки, при различных температурах сравниваются с экспериментальными данными на рисунках 7 и 8.

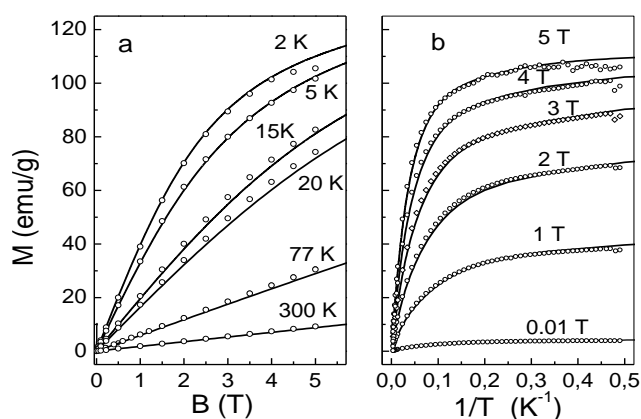


Рисунок 7. Полевые (а) и температурные (б) зависимости намагниченности вдоль оси  $a$  монокристалла  $\text{LiHoF}_4$ . Сплошные линии – теория, символы – экспериментальные данные [А-6].

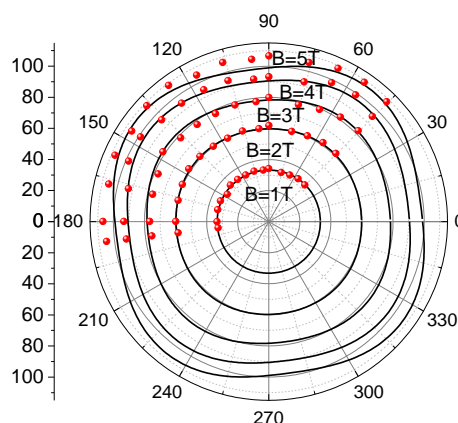


Рисунок 8. Угловые зависимости намагниченности в базисной плоскости монокристалла  $\text{LiHoF}_4$  при  $T = 4.2$  К. Сплошные линии – теория, символы – экспериментальные данные [А-2].

Анизотропия намагниченности в базисной плоскости выражена очень слабо и магнитоупругое взаимодействие намного слабее, чем в  $\text{LiTmF}_4$  и  $\text{LiDyF}_4$ , что подтверждается большой величиной магнитострикции в этих монокристаллах. В данной главе проведен расчет кривой фазового равновесия монокристалла  $\text{LiHoF}_4$  в поперечном магнитном поле [28]. При низких температурах

необходимо учитывать сверхтонкое взаимодействие (спин ядра  $^{165}\text{Ho}$  равен  $7/2$ ) [29, 30], изменение эффективного  $g$ -фактора под воздействием внешнего магнитного поля и зависимость от температуры "постоянной" молекулярного поля при температурах ниже  $T_c=1.53$  K.

В шестой главе приведены результаты измерений и расчетов температурных и полевых зависимостей намагниченности и магнитострикции монокристалла  $\text{LiDyF}_4$ . Монокристалл  $\text{LiDyF}_4$  – это дипольный XY-антиферромагнетик с магнитными моментами ионов  $\text{Dy}^{3+}$ , направленными перпендикулярно оси  $c$  кристаллической решетки ( $T_N=0.62$  K) [1]. Экспериментальные данные хорошо описываются в рамках рассмотренной в Главе 3 модели меж'ионных мультипольных взаимодействий. Результаты расчетов намагниченности с использованием предложенного нами набора параметров кристаллического поля и с перенормированными константами связи между макро- и микродеформациями показаны на рисунках 9, 10.

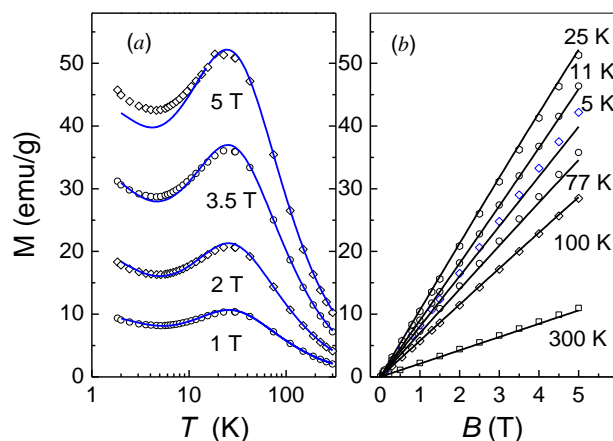


Рисунок 9. Измеренные (символы) и рассчитанные (сплошные линии) температурные (a) и полевые (b) зависимости намагниченности в  $\text{LiDyF}_4$  для разных значений магнитного поля ( $B\parallel c$ ) и температуры [A-4].

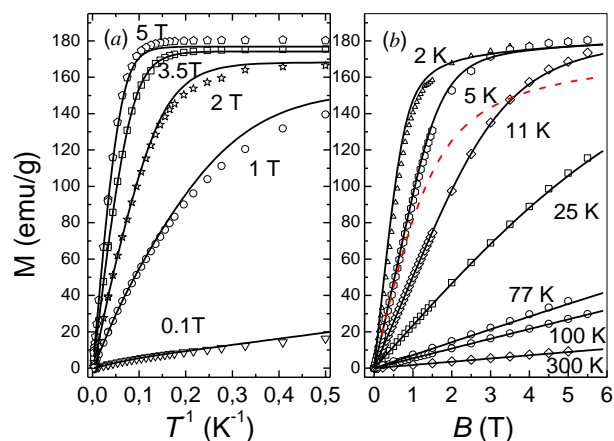


Рисунок. 10. Измеренные (символы) и рассчитанные (сплошные кривые) температурные (a) и магнитополевые (b) зависимости намагниченности в  $\text{LiDyF}_4$  в магнитном поле, параллельном кристаллографической оси  $a$ . Пунктирная кривая показывает рассчитанную намагниченность при  $T=5$  K без учета электрон-деформационного взаимодействия [A-4].



Относительно небольшая коррекция параметров кристаллического поля, полученных ранее из анализа оптических спектров в разбавленном изоморфном кристалле  $\text{LiYF}_4:\text{Dy}$  [31], дала возможность хорошо описать измеренные полевые зависимости намагниченности в магнитном поле, параллельном оси  $c$ . Наблюдаемое немонотонное поведение намагниченности при низких температурах с максимумом близким к 25 К и минимумом около 5 К (рисунок 9) объясняется специфическим соотношением между соответствующими компонентами  $g$ -тензора основного ( $g_{\parallel} = 1.15$ ) и первого возбужденного ( $g_{\parallel} = 5.3$ ) подуровня мультиплета  ${}^6\text{H}_{15/2}$  иона  $\text{Dy}^{3+}$  в кристаллическом поле, а также с учетом перераспределения заселенностей крамерсовских дублетов с изменением температуры. Значительная роль электрон-деформационного взаимодействия в формировании намагниченности в концентрированных РЗ парамагнетиках при низких температурах становится очевидной при анализе намагниченности  $\text{LiDyF}_4$ , индуцированной магнитным полем, перпендикулярным оси  $c$  (рисунок 10). В этом случае, как это показано на рисунке 10*b*, с учетом только зеемановского взаимодействия мы получили сильно заниженные магнитные моменты иона  $\text{Dy}^{3+}$  в полях, превышающих 1 Т. В результате экспериментальных исследований обнаружена сильная анизотропия намагниченности монокристалла  $\text{LiDyF}_4$ , обусловленная в большей степени магнитоупругим, в меньшей степени электрон-фононным взаимодействием.

**В заключении** приводятся основные результаты работы:

1) На основе измеренных в данной работе температурных зависимостей намагниченности, литературных данных об уровнях энергии ионов в кристаллическом поле и дифференциальной магнитной восприимчивости в сильных импульсных магнитных полях **определены** наборы параметров кристаллического поля для РЗ ионов в кристаллах  $\text{LiTbF}_4$ ,  $\text{LiDyF}_4$ ,  $\text{LiTmF}_4$  и

$\text{LiHoF}_4$ . Полученные параметры кристаллического поля хорошо согласуются с параметрами, определенными ранее для изоморфных РЗ соединений.

2) Экспериментально и теоретически **показано**, что магнитоупругое взаимодействие вносит большой вклад в намагниченность монокристаллов  $\text{LiDyF}_4$  и  $\text{LiTmF}_4$  в сильных магнитных полях.

3) **Доказано**, что для описания магнитных свойств РЗ двойных фторидов необходимо учитывать взаимодействие между РЗ ионами через поле фононов.

4) Предложенное самосогласованное описание магнитных характеристик РЗ соединений **апробировано** анализом полученных автором данных измерений температурных и полевых зависимостей намагниченности кристаллов  $\text{LiDyF}_4$ ,  $\text{LiHoF}_4$ ,  $\text{LiTbF}_4$  и литературных данных для кристалла  $\text{LiTmF}_4$ .

5) По результатам измеренной зависимости спектра ЯМР  $^{19}\text{F}$  в монокристалле  $\text{LiTbF}_4$  от ориентации внешнего магнитного поля **получены** значения констант суперсверхтонкого взаимодействия между ядрами фтора и ионами тербия.

6) Для монокристаллов  $\text{LiHoF}_4$  и  $\text{LiTbF}_4$  **оценены** параметры молекулярного поля и обменного взаимодействия.

7) Для монокристаллов  $\text{LiLnF}_4$  ( $\text{Ln}=\text{Ho}, \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Tm}$ ) **получены** значения параметров связи с деформациями и параметры мультипольного взаимодействия.

8) В рамках используемого самосогласованного рассмотрения **описаны** полученные в данной работе и литературные экспериментальные данные полевых, температурных и угловых зависимостей намагниченности в различных направлениях приложенного магнитного поля, магнитострикции, уровней энергии РЗ ионов  $\text{LiLnF}_4$  ( $\text{Ln}=\text{Ho}, \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Tm}$ ), кривой фазового равновесия монокристалла  $\text{LiHoF}_4$ .

### **Публикации автора по теме диссертации**

Статьи в ведущих научных журналах, входящих в перечень ВАК:

A-1. Романова, И.В. Магнитные свойства изинговского дипольного ферромагнетика  $\text{LiTbF}_4$  / И.В. Романова, Б.З. Малкин, И.Р. Мухамедшин, Х. Сузуки, М.С. Тагиров // ФТТ. – 2002. – Т. 44. – С. 1475-1479.

A-2. Romanova, I.V.  $^{19}\text{F}$  NMR study of  $\text{LiTbF}_4$  single crystals / I.V. Romanova, A.V. Egorov, S.L. Korableva, B.Z. Malkin and M.S. Tagirov. // Journal of Physics: Conference Series. – 2011. – V. 324 – P. 012034 (10pp.).

A-3. Romanova, I.V. Studies of magnetization of lithium-rare earth tetra-fluoride single crystals / I.V. Romanova, A.V. Klochkov S.L. Korableva, V.V. Kuzmin, B.Z. Malkin, I.R. Mukhamedshin, H. Suzuki, M.S. Tagirov // Magnetic Resonance in Solids.E.J. - 2012. - V. 14. – N. 2. – P.12203 (6pp.).

A-4. Romanova, I.V. Magnetic and magnetoelastic properties of  $\text{LiDyF}_4$  single crystals / I.V. Romanova, S.L. Korableva, V.I. Krotov, B.Z. Malkin, I. R. Mukhamedshin, H. Suzuki and M. S. Tagirov // J. Phys.: Conf. Ser. – 2013. – V. 478. – P. 012026 (9pp).

A-5. Романова, И.В. Мультипольное взаимодействие в монокристалле  $\text{LiTmF}_4$  / И.В. Романова, Б.З. Малкин, М.С. Тагиров // Оптика и спектроскопия. – 2014. – Т.116. – N.6. – С.92-100.

### **Статьи в других научных журналах:**

A-6. Romanova, I.V. Magnetoelastic effects and magnetization in  $\text{LiDyF}_4$  and  $\text{LiHoF}_4$  single crystals // I.V. Romanova, R.Yu. Abdulsabirov, S.L. Korableva, B.Z. Malkin, I.R. Mukhamedshin, H. Suzuki, M.S. Tagirov // Magn. Resonance in Solids. EJ. – 2006. – V. 8. – P. 1-5.

### **Тезисы докладов на научных конференциях:**

[К-1]. Абдулсабиров, Р.Ю. Магнитные свойства изинговских дипольных ферромагнетиков  $\text{LiLnF}_4$  ( $\text{Ln}=\text{Tb}, \text{Ho}$ ) при низких температурах / Р.Ю. Абдулсабиров, А.Г. Володин, С.Л. Кораблева, И.Р. Мухамедшин, Х. Сузуки, М.С. Тагиров, Д.А. Таюрский, И.В. Шустова // Тезисы докладов 32 Соповещания по Физике Низких Температур, Секция ЛТ: «Низкотемпературная Физика Твсродого тела» (Казань, 3-6 октября 2000 года): Казань, Изд. «Хэтер». – 2000. – С. 132-133.

[К-2]. Абдулсабиров, Р.Ю. Магнитные свойства изинговских дипольных антиферромагнетиков  $\text{LiLnF}_4$  ( $\text{Ln}=\text{Dy}, \text{Er}$ ) при температурах  $T>T_N$  / Р.Ю. Абдулсабиров, С.Л. Кораблева, И.Р. Мухамедшин, Х. Сузуки, М.С. Тагиров, Д.А. Таюрский, И.В. Шустова // Тезисы докладов 32 Собрания по Физике Низких Температур, Секция ЛТ: «Низкотемпературная Физика Твёрдого тела» (Казань, 3-6 октября 2000 года): Казань, Изд. «Хэтер». – 2000. – С. 130-131.

[К-3]. Шустова, И.В. Магнитные свойства монокристаллов  $\text{LiLnF}_4$  ( $\text{Ln}=\text{Tb}, \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Er}$ ) / И.В. Шустова // Тезисы докладов I Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI века» (Казань, 20-21 октября 2000 года): Казань, Изд. центр КГУ. – 2000. – С. 87.

[К-4]. Abdulsabirov, R.Yu. Magnetic properties of Ising-like dipolar ferromagnets  $\text{LiTbF}_4$ ,  $\text{LiHoF}_4$  and antiferromagnets  $\text{LiErF}_4$  and  $\text{LiDyF}_4$  // R.Yu. Abdulsabirov, I.V. Choustova, S.L. Korableva, B.Z. Malkin, I.R. Mukhamedshin, H. Suzuki, M.S. Tagirov / Abstracts of XI-th Feofilov symposium on spectroscopy of crystals activated by rare earth and transition metal ions (Kazan, September 24-28, 2001). – Казань: Изд. «РегентЪ». – 2001. – Р. 165.

[К-5]. Романова, И.В. Межионные магнитные взаимодействия и параметры кристаллического поля в тетрафториде тербия / И.В. Романова, Б.З. Малкин, И.Р. Мухамедшин, Х. Сузуки, М.С. Тагиров / Тезисы докладов II научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI века» (Казань, 5-6 декабря 2001 года). – Казань: Изд. центр КГУ. – 2001. – С. 78.

[К-6]. Романова, И.В. Магнитные свойства тетрафторида гольмия / И.В. Романова, Б.З. Малкин, И.Р. Мухамедшин, Х. Сузуки, М.С. Тагиров / Тезисы докладов VI Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI века» (Казань, 28 апреля 2006 года). – Казань: Изд. центр КГУ. – 2006. – С. 97.

[К-7]. Романова, И.В. Намагниченность шеелитов  $\text{LiHoF}_4$  и  $\text{LiDyF}_4$  / И.В. Романова, Р.Ю. Абдулсабиров, С.Л. Кораблева, Б.З. Малкин, И.Р. Мухамедшин, Х. Сузуки, М.С. Тагиров / Тезисы докладов 34 Собрания по Физике Низких Температур (Сочи, 25-30 сентября 2006 года). – Ростов н/Д: Изд. РГПУ. – 2006. – Т. 1. – С. 34-35.

[К-8]. Abdulsabirov, R.Yu. Magnetoelastic effects and magnetization in  $\text{LiDyF}_4$  and  $\text{LiHoF}_4$  single crystals / R.Yu. Abdulsabirov, I.V. Romanova, S.L. Korableva, B.Z. Malkin, I.R. Mukhamedshin, H. Suzuki, M.S. Tagirov // Program proceedings of X International Youth Scientific School «Actual problems of magnetic resonance and its application», (Kazan, 31 October – 3 November, 2006). – Казань: Изд. центр КГУ. – 2006. – Р. 50-54.

[K-9] Romanova, I.V. Magnetic properties of double rare-earth fluorides  $\text{LiDyF}_4$  and  $\text{LiHoF}_4$  / I.V. Romanova, R.Yu. Abdulsabirov, S.L. Korableva, B.Z. Malkin, I.R. Mukhamedshin, H. Suzuki, M.S. Tagirov // Program and abstract of International symposium on quantum fluids and solids, Kazan. – 1-6 August 2007. – P. 199.

[K-10] Romanova, I.V. Study of magnetization and NMR of  $^{19}\text{F}$  in double rare-earth fluorides  $\text{LiDyF}_4$ ,  $\text{LiHoF}_4$ ,  $\text{LiTbF}_4$  / I.V. Romanova, R.Y. Abdulsabirov, S.L. Korableva, A.V. Egorov, A.V. Klochkov, B.Z. Malkin, I.R. Mukhamedshin, H. Suzuki, M.S. Tagirov // Euromar 2008 Magnetic Resonance for the Future, Abstract Book. – 6-12 July, St. Peterburg 2008. – P. 241.

[K-11] Klochkov, A. Magnetization and NMR of  $^{19}\text{F}$  in Double Rare-Earth Fluorides  $\text{LiDyF}_4$ ,  $\text{LiHoF}_4$ ,  $\text{LiTbF}_4$  / A. Klochkov, R. Abdulsabirov, S. Korableva, A. Egorov, V. Kuzmin, B. Malkin, I. Mukhamedshin, I. Romanova, H. Suzuki, M. Tagirov // 25th International Conference on Low Temperature Physics, August 6-13, 2008, Amsterdam, The Netherlands, Official Conference Book. – P.108.

[K-12].Romanova, I.V.  $^{19}\text{F}$  NMR study of  $\text{LiTbF}_4$  single crystals at the room temperature / I.V. Romanova, R.Yu. Abdulsabirov, A.V. Egorov, S.L. Korableva, M.S. Tagirov. // International conference Resonances in condensed matter ALT100, 21-25 June, 2011, Kazan, Book of abstracts. – P. 101

[K-13]. Romanova, I.V.  $^{19}\text{F}$  NMR and local fields in double rare-earth fluoride  $\text{LiTbF}_4$  / I.V. Romanova, A.V. Egorov, S.L. Korableva, M.S. Tagirov. // International conference Spin physics, spin chemistry and spin technology, 1-5 November, 2011, Kazan, Abstracts. – P. 213

[K-14]. Романова, И.В. Гигантская магнитострикция и магнитоупругое взаимодействие в монокристалле  $\text{LiDyF}_4$  / И.В. Романова, А.В. Клочков, С.Л. Кораблева, В.И. Кротов, В.В. Кузьмин, Б.З. Малкин, И.Р. Мухамедшин, Х. Сузуки, М.С. Тагиров, А.И. Халилов // Тезисы докладов XI научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI века» (Казань, 17 мая 2012 года). – Казань, Изд. центр КФУ. – 2012. – С. 95.

[K-15]. Романова, И.В. Магнитные и спектральные свойства монокристалла  $\text{LiDyF}_4$  / И.В. Романова, А.В. Клочков, С.Л. Кораблева, В.И. Кротов, В.В. Кузьмин, Б.З. Малкин, И.Р. Мухамедшин, Х. Сузуки, М.С. Тагиров // Тезисы докладов, XXXVI Совещание по физике низких температур (Санкт-Петербург, 2-6 июля 2012). – С. 122-123.

[K-16]. Romanova, I.V. Magnetic and magnetoelastic properties of lithium-rare-earth tetra-fluoride single crystals / I.V. Romanova, A.V. Klochkov, S.L. Korableva, V.V. Kuzmin, B.Z. Malkin, I.R. Mukhamedshin, H. Suzuki, M.S. Tagirov // Proceedings of the XV International Youth Scientific School /Actual problems of magnetic resonance and its application, 22-26 October 2012, Kazan. Edited by professor M.S. Tagirov (Kazan Federal University) and professor V.A. Zhikharev

(Kazan State Technological University). – Kazan: Kazan Federal (Volga Region) University. – 2012. – P. 195.

[K-17]. Romanova, I.V. Multipole interactions between  $\text{Tm}^{3+}$  ions in  $\text{LiTmF}_4$  / I.V. Romanova, B.Z. Malkin, M.S. Tagirov // Book of Abstracts of XV Feofilov symposium on spectroscopy of crystals. – Kazan, Russia.-September 16-20, 2013. – P. 184.

[K-18]. Romanova, I.V. Impact of multipole interactions between  $\text{Tm}^{3+}$  ions on spectral and magnetic properties of  $\text{LiTmF}_4$  single crystals / I.V. Romanova, B.Z. Malkin, M.S. Tagirov // Actual Problems of magnetic resonance and its application, XVI International Youth Scientific School, Proceedings. – Kazan. – 21-25 October 2013. – p.73-76.

### Цитированная литература

1. Aminov, L.K. Magnetic properties of nonmetallic lanthanide compounds. Handbook on the Physics and Chemistry of the Rare-Earths / L.K. Aminov, B.Z. Malkin, M.A. Teplov; ed. K.A. Gschneidner and LeRoy Eyring. – North-Holland.: Amsterdam, 1996. – № 22. – P. 295-506.

2. Hansen, P.E. / Transferred hyperfine interaction at 295 K between the rare-earth ions and the fluorine and lithium nuclei in lithium rare-earth fluorides / P.E. Hansen and R. Nevald // Phys. Rev. B. – 1977. – V.16. – P.146-153.

3. Vasyliiev, V. UV-visible Faraday rotators based on rare-earth fluoride single crystals:  $\text{LiREF}_4$  ( $\text{RE} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$  and  $\text{Yb}$ ),  $\text{PrF}_3$  and  $\text{CeF}_3$  / V. Vasyliiev, E.G. Villora, M. Nakamura, Y. Sugahara, K. Shimamura // Optics Express. – 2012. – V.20. – 14460-14470.

4. Kjaer, K. A neutron scattering study of the dilute dipolar-coupled ferromagnets  $\text{LiTb}_{0.3}\text{Y}_{0.7}\text{F}_4$  and  $\text{LiHo}_{0.3}\text{Y}_{0.7}\text{F}_4$  structure, magnetisation and critical scattering / K. Kjaer, J. Als-Nielsen, I. Laursen, F. K. Larsen // J. Phys.:Condens. Matter. – 1989. – V.1. – 5743-5757.

5. Garcia, E. Structure of the laser host material  $\text{LiYF}_4$  / E. Garcia, R.R. Ryan // Acta Cryst. C –1993. – V.49. – P. 2053-2054.

6. Chicklis, E.P. Stimulated emission in multiply doped  $\text{Ho}^{3+}:\text{YLF}$  and  $\text{YAG}$  - A comparison / E.P. Chicklis, C.S. Naiman, R.C. Folweiler, J. Doherty // IEEE J. Quantum Electron. – 1972. – V.8. – P.225-230.

7. Watts, R.K. Infrared to green conversion in  $\text{LiYF}_4:\text{Yb},\text{Ho}$  / R.K. Watts, W. C. Nolton // Solid State Commun. – 1971. – V.9. – P.137-139.

8. Bowman, S.R. Blue dysprosium laser / S.R. Bowman, N.J. Condon, S.P. O'Connor // United States: Patent Application Publication. – 2011. – № US 2011/0206069 A1 (15pp).

9. Rosenbaum, T.F. Dipolar ferromagnets and glasses (invited) / T.F. Rosenbaum, W. Wu, B. Ellman, J. Yang, G. Aeppli, D.H. Reich // *J. Appl. Phys.* – 1991. – V.70. – P.5946-5951.
10. Al'tshuler, S.A. Giant magnetostriction in the Van-Vleck paramagnet  $\text{LiTmF}_4$  / S.A. Al'tshuler, V.I. Krotov, B.Z. Malkin // *Pis'ma ZhETF.* – 1980. – V.32. – P.232-235 (*Sov. Phys. JETP Lett.* – 1980. – V.32. – P.214-216).
11. Bumagina, L.A. Magnetostriction in ionic rare earth paramagnets / L.A. Bumagina, V.I. Krotov, B.Z. Malkin, A.Kh. Khazanov // *Sov. Phys. JETP.* – 1981. – V.53. – P.792-797.
12. Абдулсабиров, Р.Ю. Магнитоупругие аномалии теплового расширения кристаллов  $\text{LiRF}_4$ ,  $R=\text{Ho, Tm, Lu}$  / Р.Ю. Абдулсабиров, З.А. Казей, С.Л. Кораблева, Д.Н. Терпиловский // *ФТТ.* – 1993. – №35. – С.1876-1880.
13. Жданов, Р.Ш. Магнитоупругие взаимодействия в кристаллах  $\text{LiTRF}_4$ : дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Жданов Рустем Шифович – Казань, 1985. – 160 с.
14. Klekovkina, V.V. Simulations of magnetic and magnetoelastic properties of  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  in paramagnetic phase // V.V. Klekovkina, A.R. Zakirov, B.Z. Malkin, L.A. Kasatkina // *J. Phys.: Conf. Ser.* – 2011. – V.324. – P.012036 (13pp).
15. Al'tshuler, S.A. Magnetoelastic interactions in rare-earth paramagnets  $\text{LiLnF}_4$  / S.A. Al'tshuler, B.Z. Malkin, M.A. Teplov, D.N. Terpilovskii // *Sov. Sci. Rev.: Sect. A*; ed. by I. M. Khalatnikov. – Harwood Acad. Publishers. – 1985. – V.6, P.61-159.
16. Аухадеев, Ф.Л. Магнитоупругие взаимодействия в ван-флековском парамагнетике  $\text{LiTmF}_4$  / Ф.Л. Аухадеев, Р.Ш. Жданов, М.А. Теплов, Д.Н. Терпиловский // *ФТТ.* – 1981. – Т. 23. – С. 2225-2230.
17. Винокуров, А.В. Пьезо-индуцированный линейный дихроизм оптического спектра  $4f^n$  оболочки и электрон-фононное взаимодействие в кристалле  $\text{LiYF}_4:\text{Tm}^{3+}$  / А.В. Винокуров, Б.З. Малкин, А.И. Поминов, А.Л. Столов // *ФТТ.* – 1986. – Т. 28. – В. 2. – С. 381-388.
18. Abdulsabirov, R.Yu. The nonlinear Zeeman and parastriction effects in luminescence spectra of  $\text{LiY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{F}_4$  ( $1 \geq x \geq 0.02$ ) crystals. / R.Yu. Abdulsabirov, A.A. Kazantsev, S.L. Korableva, B.Z. Malkin, S.I. Nikitin, A.L. Stolov // *J. Lumin.* – 2006. – V.117. – №2. – P. 225-232.
19. Abdulsabirov, R.Yu. Magnetic field effects in optical and far IR spectra of  $\text{LiTmF}_4$  crystals / R.Yu. Abdulsabirov, A.A. Kazantsev, S.L. Korableva, B.Z. Malkin, S.I. Nikitin, A.L. Stolov, M.S. Tagirov, D.A. Tayurskii, J. van Tol // *SPIE.* – 2002. – V. 4766. – P. 59-64.
20. Liu, G.K. Spectral hole burning, Zeeman effect, and hyperfine structure for  $\text{Tb}^{3+}:\text{LiYF}_4$  / G.K. Liu, J. Huang, R.L. Cone, B. Jacquier // *Phys. Rev. B.* 1988. – V.38. – P.11061.

21. Beauvillain, P. Determination of crystal field parameters of  $\text{LiRF}_4$  ( $R=\text{Tb, Ho, Er}$ ) by high temperature susceptibility measurements / P. Beauvillain, J.P. Renard // *J. Mag. Mag. Mater.* – 1980. – V.15-18. – P.31-32.
22. Als-Nielsen, J. Spontaneous magnetization in the dipolar Ising ferromagnet  $\text{LiTbF}_4$  / J. Als-Nielsen, L.M. Holmes, F.K. Larsen and H.J. Guggenheim // *Phys. Rev. B.* – 1975. – V.12. – P.191-197.
23. Liu, G. Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials / G. Liu, B. Jacquier. – China, Beijing: Springer Series in Materials Science, Tsinghua University Press, 2005. – V. 83. – 550p.
24. Christensen, H.P. Spectroscopic analysis of lithium terbium fluoride / H.P. Christensen // *Phys. Rev. B.* – 1978. – V.17. – N.10. – P.4060-4068.
25. Nevald, R. The basal plane anisotropy in lithium rare earth fluorides / R. Nevald, P.E. Hansen // *Physica B+C.* – 1977. – V.86-88. – P.1443-1444.
26. Aminov, L.K. Superhyperfine structure of the EPR spectra of  $\text{Nd}^{3+}$  and  $\text{U}^{3+}$  ions in  $\text{LiRF}_4$  ( $R = \text{Y, Lu, Tm}$ ) double fluorides / L. K. Aminov, A. A. Ershova, S. L. Korableva, I. N. Kurkin, B. Z. Malkin, A.A. Rodionov // *Physics of the Solid State.* – 2011. – V.53. – I.11. – P. 2240-2243.
27. Aminov, L.K. Superhyperfine Structure of EPR Spectra in  $\text{LiLuF}_4:\text{U}^{3+}$  and  $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+}$  Single Crystals / L. K. Aminov, A.A. Ershova, D.G. Zverev, S.L. Korableva, N.I. Kurkin, B.Z. Malkin // *Appl. Magn. Res.* – 2008. – V.33. – I.4. – P.351-364.
28. Bitko, D. Quantum Critical Behavior for a Model Magnet / D. Bitko, T.F. Rosenbaum, G. Aeppli // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V.77. – N.5 – P.940-943.
29. Banerjee, V. Model quantum magnet: The effect of hyperfine interactions on the phase diagram and dynamic susceptibility / V. Banerjee, S. Dattagupta // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V.64. – P.024427 (11pp.)
30. Schechter, M. Derivation of the low-T phase diagram of  $\text{LiHo}_x\text{Y}_{1-x}\text{F}_4$ : A dipolar quantum Ising magnet / M. Schechter, P. C. E. Stamp // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V.78. – P. 054438 (17pp.)
31. Heyde, K. Spectroscopic properties of  $\text{LiErF}_4$  / K. Heyde, K. Binnemans, C. Görller-Walrand // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1998. – V.94. – I.7. – P.843-849.